

# سنتر و بررسی عوامل مؤثر بر خواص ساختاری لاستیک EPDM

پژوهش نفت

سال نوزدهم

شماره ۵۹

صفحه ۴۵-۳۶، ۱۳۸۸

فاطمه رکابدار<sup>۱\*</sup>، فلورا شایق<sup>۲</sup>، مهرداد شجاعی<sup>۱</sup> و منصور معظمی<sup>۳</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پلیمر

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، معاونت امور بین‌الملل و فناوری

۳- وزارت نفت

rekabdarf@ripi.ir

## چکیده

ترپلیمرهایی که لاستیک EPDM نامیده می‌شوند، با کاتالیست پایه وانادیم  $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  با تغییر نسبت کاتالیست به کوکاتالیست (AI/V) و غلظت مونومر سوم (دی‌ان)، که در این بررسی (Ethylidene Norbornene (ENB است، تهیه شده‌اند. برای بررسی ساختار پلیمرها از اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FTIR)، اندازه‌گیری ویسکوزیته مونی ( $125^\circ\text{C}$  و  $\text{ML}_{1+4}$ )، تعیین جرم مولکولی به روش ویسکومتری و تجزیه وزن‌سنجی حرارتی استفاده شد. مشاهدات تجربی نشان می‌دهند که بازده واکنش با افزایش نسبت AI/V و غلظت دی‌ان تا رسیدن به مقداری ثابت افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار بازده  $200^\circ\text{C}$  گرم پلیمر به ازای گرم وانادیم مصرفی است. ولی در مقابل، ویسکوزیته مونی که عامل مهمی در تعیین خواص لاستیک است، با افزایش این دو پارامتر کاهش می‌یابد. افزایش مقدار حلال هیدروکربنی نرمال هپتان، به عنوان محیط واکنش، بازده واکنش را افزایش می‌دهد. مقدار تغییرات ویسکوزیته مونی، با افزایش مقدار حلال و مقدار شدت جریان جرمی مونومرها، به شدت کاهش می‌یابد. مقدار اتیلن در زنجیره اصلی حدود  $40-60\%$  درصد است که با افزایش نسبت AI/V کاهش و با افزایش غلظت دی‌ان، افزایش می‌یابد. عوامل مؤثر بر دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پلیمر عبارت‌اند از مقدار اتیلن متصل شده به زنجیر، جرم مولکولی پلیمر و غلظت AI/V

که اثرات متقابل این پارامترها باعث می‌شوند Tg پلیمرها در حدود  $240-232\text{ K}$  تقریباً ثابت بماند. برای تعیین شرایط بهینه ترپلیمریزاسیون، خواص دو نمونه لاستیک تجاری Vistalon 7500, Herlene563 به عنوان مرجع انتخاب شدند.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست وانادیم، کاتالیست زیگلر-ناتا، کوپلیمر اتیلن-پروپیلن، لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی‌ان مونومر (EPDM)، پلیمریزاسیون محلولی

## مقدمه

کوپلیمرهای اتیلن-پروپیلن با خاصیت الاستومری، که خانواده‌ای از ترپلیمرهای اتیلن-پروپیلن-دی‌ان<sup>۱</sup> را در بر می‌گیرند، به دلیل کاربردهای عام و خاص از الاستومرهای تجاری مهم‌اند. تولید این لاستیک‌ها، تا سال ۱۹۹۵، بالغ بر  $650000$  تن در سال و فروش آن‌ها در سال ۲۰۰۰ میلادی  $1/9$  بیلیون پوند بوده است. شرایط پلیمریزاسیون و تکنولوژی‌های کاتالیستی استفاده شده به گونه‌ای هستند که طراحی

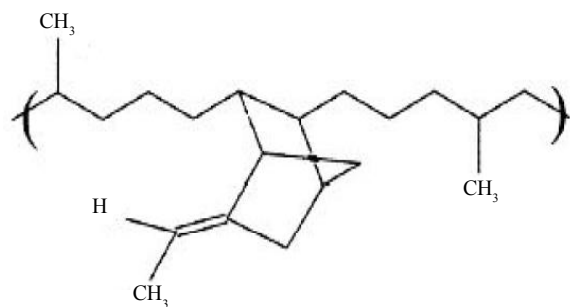
1. Ethylene-Propylene-Diene

اکثر لاستیک‌های EPDM تجارتی با استفاده از 5-Ethylidene-2-Norbornene (ENB) به‌عنوان ترمونومر حلقوی یا 1,4-Hexadiene ساخته می‌شوند. به لحاظ اقتصادی و فنی، مونومر سوم که به اتیلن- پروپیلن می‌پیوندد بسیار کم (کمتر از ۲ درصد مولی) است. هر نوع دی‌ان با میل ترکیبی متفاوت به زنجیره پلیمر متصل می‌شود و، بسته به طول زنجیره جانبی (LCB)، به فرایند و سرعت پخت در سیستم سولفور و پراکسیدی تأثیر می‌گذارد. فرایندهای تجاری تولید لاستیک EPDM به صورت محلولی، تعلیقی (دوغابی) و فاز گازی هستند ولی اکثر شرکت‌های تولید کننده از روش محلولی استفاده می‌کنند. در این روش اتیلن، پروپیلن و سیستم کاتالیستی در حلال هیدروکربنی پلیمریزه می‌شود و پلیمر نهایی، با جدا کردن حلال و مونومر عمل نکرده در غربال‌ها، آبگیری و در پرس‌های مکانیکی یا آن‌های خشک کن، خشک می‌شود.

در فرایند تعلیقی که در حقیقت فرایند توسعه یافته پلیمریزاسیون توده‌ای است، سیستم مونومر و کاتالیست به راکتور پر شده با پروپیلن وارد می‌شود و بلافاصله پلیمریزاسیون انجام می‌شود و توده‌های پلیمری که در پروپیلن محلول نیستند تشکیل می‌شوند. چون فرایند به ویسکوزیته محلول وابسته نیست، می‌توان پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا را تهیه کرد. تا سال ۱۹۹۳، تنها دو شرکت Enichem Elastmeri و Miles Inc. از فرایند تعلیقی در مقیاس صنعتی استفاده می‌کردند [۵]. اخیراً از تکنولوژی‌های فاز گازی استفاده شده است. در این حالت راکتور یک بستر سیال<sup>۱</sup> عمودی است و مونومرهای گازی به همراه نیتروژن و کاتالیست به راکتور تغذیه می‌شوند و محصول جامد به صورت دوره‌ای از راکتور خارج می‌شود. چون حلال در این فرایند مصرف نمی‌شود، عملیات شستشو و خشک کردن پلیمر لازم نیست و می‌توان پلیمری با جرم مولکولی بالا تولید کرد. با تزریق دوده به راکتور از چسبندگی گرانول‌های پلیمر به یکدیگر و دیواره راکتور جلوگیری می‌شود و در نتیجه پلیمر نهایی سرعت اختلاطی بیشتر در فرایند شکل دهی خواهد داشت.

پلیمرهایی با خواص مختلف فراهم شده است. گستره این ماده در ساخت درزبند، تسمه، لوله لاستیکی، برف پاک‌کن، سپر خودرو، عایق‌های الکتریکی، غشاهای پوششی ضد آب، لوازم مکانیکی لاستیکی، اصلاح کننده خواص ضربه‌پذیری پلاستیک‌ها، مواد افزودنی به روغن موتور و کامپوزیت‌ها و آلیاژهای دوتایی با پلی‌الفین‌ها و لاستیک‌های نیتریل کربوکسیله شده و ... به کار می‌رود. به‌علاوه مصرف آن به‌عنوان پایه کاتالیست‌های زیگلر-ناتا در تولید پلی‌اتیلن با توزیع جرم مولکولی باریک پیشنهاد شده است [۱].

لاستیک EPDM به‌دلیل ساختمان اشباع و فاقد باند دوگانه، مقاومتی عالی در برابر دما، اکسیداسیون و پیری در برابر شرایط محیطی و به‌عنوان الاستومر غیرقطبی، مقاومت الکتریکی خوب و مقاومت مناسب در برابر حلال‌های قطبی مانند آب، اسید، قلیا، استرهای فسفات، کتن‌ها و الکل‌ها دارد. گریدهای آمورف یا درجه کریستالی پایین انعطاف‌پذیری عالی در دمای پایین نشان می‌دهند (دمای انتقال شیشه‌ای ۲۳۳ K). در تولید لاستیک اتیلن- پروپیلن- دی‌ان، مونومرهای اتیلن، پروپیلن اتفاقی ترکیب و بر حسب چگونگی ترکیب مونومرها، پلیمر آمورف غیرکریستالی یا نیمه کریستالی تهیه می‌شوند. این پلیمرها محدوده‌ای وسیع از جرم مولکولی و ویسکوزیته مونی دارند، در ترکیب این دو مونومر می‌توان از مونومر سومی که یک دی‌ان غیر مزدوج است در شرایط کنترل شده، برای تریپلیمریزاسیون استفاده کرد تا در زنجیره جانبی، بخش غیراشباع فعالی ایجاد شود و تا در مرحله ولکانیزاسیون خواص شیمیایی بهبود یابد. ساختمان EPDM در شکل ۱ نشان داده می‌شود [۲-۴].



شکل ۱- ساختمان EPDM با ENB

فیلم‌های EPDM و مقدار فلزات باقیمانده V را در پلیمر نهایی اندازه‌گیری کرده‌اند [۶]. این دو نفر شبیه‌سازی دینامیکی و ارزیابی آزمایشگاهی ترپلیمر EPDM با کاتالیست پایه و انادیم را نیز انجام داده‌اند.

کوزویت<sup>۵</sup> و همکارانش مدل سینتیکی واکنش ترپلیمریزاسیون با کاتالیست پایه و انادیم را در راکتور CSTR، بر اساس مطالعات پایلوت، ارائه کرده‌اند [۷]. در این مقاله سنتز ترپلیمر EPDM با کاتالیست  $\text{VOCl}_3$  و کوکاتالیست  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  گزارش شده است و اثر نسبت  $\text{Al}/\text{V}$ ، غلظت ENB، مقدار حلال، سرعت جریان جرمی مونومر اتیلن و پروپیلن در زمان و دمای ثابت پلیمریزاسیون بر خواص محلول، شامل درصد تبدیل، وزن مولکولی، ویسکوزیته مونی و ترکیب درصد اتیلن و ENB در محصول نهایی، بررسی شده است.

### مطالعات تجربی

#### مواد

گاز اتیلن و پروپیلن گرید شیمیایی از شرکت رهام گاز ایران تهیه و با استفاده از ستون غربال مولکولی (۰/۴ nm) و سیلیکاژل PA-400 خشک شدند. نرمال هپتان با خلوص  $>99\%$  با رفلاکس روی نوار سدیم و تقطیر با گاز آرگون خشک شد.

مونومر 2-Ethylidenebicyclo[2.2.1]heptane-5-ene (ENB)، کاتالیست  $\text{VOCl}_3$  و کوکاتالیست  $\text{Al}_2(\text{Et})_3\text{Cl}_3$  از شرکت آلد ریچ تهیه و با نسبت‌های معینی در نرمال-هپتان رقیق شده‌اند. از حلال ۲-پروپانل به عنوان ضد حلال استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها در محیط خنثای آرگون و در فشار یک اتمسفر انجام شده‌اند.

#### واکنش پلیمریزاسیون

پلیمریزاسیون در یک راکتور یک لیتری بوچی با حلال هپتان انجام شده است. ترکیب ENB، کاتالیست و مقدار لازم از کوکاتالیست به راکتور حاوی ۲۵۰ میلی لیتر هپتان

ساختمان و خواص EPDM نه تنها به فرایند تولید بلکه به سیستم کاتالیست وابسته است. کاتالیست‌های استفاده شده معمولاً ترکیبی از فلزات واسطه و ترکیبات ارگانومتالیک گروه ۴ و ۵ جدول تناوبی هستند که اصطلاحاً کاتالیست‌های زیگلرنا تا خوانده می‌شوند (مشابه کاتالیست‌های تهیه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن). سیستم‌های کاتالیستی برای تهیه لاستیک EPDM عمدتاً بر پایه و انادیم  $\text{VOCl}_3$ ،  $\text{VO}(\text{OR})_3$  و  $[\text{acetylacetonate}=\text{acac}]\text{V}(\text{acac})_3$  و کوکاتالیست‌های آلکیل آلومینیم کلراید در حضور فعال کننده‌های آلی هالوژن‌اند. یکی از مشکلات این سیستم کاتالیستی باقی ماندن فلز و انادیم در پلیمر است. اگر مقدار و انادیم بیش از ۱۰ ppm باشد، پلیمر رنگی و از لحاظ سمیت و فرسودگی مشکل دار خواهد شد.

در سیستم کاتالیستی پایه و انادیم، فعالیت کاتالیست به شدت در حضور دی‌ان کاهش می‌یابد و در طی ترپلیمریزاسیون اتصالات عرضی بین زنجیره‌ها<sup>۱</sup> و شاخه‌ای شدن زنجیره<sup>۲</sup> اتفاق می‌افتند. علاوه بر این، وجود کوکاتالیست آلومینیم محل‌های فعال V(III) را به V(II) احیا و غیرفعال می‌کنند. بدین لحاظ با نشان دادن کاتالیست و انادیم روی پایه منیزیم مقاومت کاتالیست در برابر احیا شدن کاهش می‌یابد. کاتالیست پایه تیتانیم معمولاً در تهیه لاستیک EPDM به کار نمی‌رود چون پلیمری با توزیع جرم مولکولی پهن و توزیع ترکیب گسترده<sup>۳</sup> و خواص لاستیکی ضعیف تشکیل می‌دهد. از کاتالیست‌های متالوسین نیز در تهیه لاستیک EPDM استفاده می‌شود.

از ترکیبات و انادیم محلول یا با قابلیت تعلیق بالا در اکثر فرایندهای تولید لاستیک EPDM استفاده می‌شود که شاخص‌ترین آن‌ها به لحاظ پایداری، حلالیت و قیمت کاتالیست پایه و انادیم  $\text{VOCl}_3$  است که در حال حاضر کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. مقدار تولید EPDM در دنیا با کاتالیست پایه و انادیم در حال حاضر بیش از  $10^5 \times 6/5$  تن سال است. در حالی که تقاضای تولید EPDM با کاتالیست متالوسین حدود  $10^5 \times 5$  تن در ۱۰ سال است.

هاگ و سانتوز<sup>۴</sup> ترپلیمریزاسیون ENB را با اتیلن و پروپیلن با کاتالیست  $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  گزارش و خواص

1. Cross Linking
2. Chain Branching
3. Composition Distribution
4. HAAG & SANTOS
5. Cozewith

بیشتر از پروپیلن است، نسبت دو فاز ۱ به ۳ (جرمی) انتخاب می‌شود [۶]. کوزویت و همکارانش نیز نشان دادند که تغییر نسبت اتیلن/پروپیلن در فاز گاز، به دلیل فعالیت زیاد اتیلن، باعث توزیع هتروژن می‌شود. در حالی که در این نسبت، مقدار اتیلن متصل به زنجیره، به صورت لحظه‌ای و کلی، تقریباً ثابت و حدود ۵۵-۴۰ درصد است [۸]. برای بررسی مشخصه‌های پلیمر، اثرات غلظت ENB در محدوده  $1 \times 10^{-3}$  تا  $37 \times 10^{-3}$  مول بر لیتر، سرعت جریان گاز ورودی اتیلن، پروپیلن (با نسبت ثابت ۱ به ۳) و حلال از ۲۵۰ میلی لیتر تا ۱ لیتر متغیر در نظر گرفته شد.

کلید آزمایش‌ها در راکتور استیل بوجی (برای کنترل انتقال حرارت) و دمای  $303 \text{ K}$  انجام شده‌اند. زمان پیری<sup>۱</sup> کاتالیت، به طور ثابت، ۵ دقیقه بوده است.

#### تأثیر نسبت AI/V

بازده واکنش با نسبت مولی AI/V در محلول با غلظت ثابت  $20 \times 10^{-3}$  مول بر لیتر ENB، تا  $210$  گرم پلیمر EPDM بر گرم وانادیم افزایش می‌یابد (شکل ۲) و سپس در حدی ثابت متوقف می‌شود که با نتایج گزارش شده قبلی مطابقت دارد [۹]. در محدوده تغییرات AI/V از  $0/83$  تا  $40$ ، در نسبت‌های کمتر از ۲ پیشرفت واکنش کند است زیرا به ازای یک مولکول کاتالیت، حداقل ۲ مولکول آلکیل آلومینیم لازم است تا نقاط فعال ایجاد شوند. علت ثابت شدن بازده واکنش در نسبت‌های بالاتر نیز احتمالاً تعادل محل‌های فعال و غیرفعال کاتالیزوری است (تبدیل V(III) به V(II)). تأثیر نسبت AI/V بر مقدار اتیلن پیوند یافته به زنجیر قابل بحث است (جدول ۱). در نسبت‌های کم AI/V درصد اتیلن در زنجیر پلیمر افزایش و در نسبت‌های بیشتر کاهش می‌یابد. این اثر را می‌توان به فعالیت زیاد اتیلن در رقابت با پروپیلن در اتصال به فضاهای کم‌یاب فعالی که در نسبت کم AI/V وجود دارند مرتبط دانست. اتیلن به دلیل تغییر طبیعت مراکز فعال، مانعی برای اتصال پروپیلن به زنجیر خواهد بود که در شبیه‌سازی دینامیک نیز مشاهده شده است [۱۰].

مطالعه مراکز فعال کاتالیتیکی زیگلر-ناتا پایه وانادیم نشان

که در فشار مثبت مخلوط گازی اتیلن و پروپیلن با نسبت جرمی ۳ (مطابق با آنالیز کروماتوگرافی GC فاز گاز) در دمای  $273 \text{ K}$  قرار داشت وارد شد. سپس دما به  $303 \text{ K}$  افزایش یافت و مخلوط گازی ۳۰ دقیقه در جریان ثابت نگه داشته شد. برای اختتام واکنش از ۲-پروپانل استفاده گردید و پلیمر جمع آوری شده با ۱ لیتر اتانل اسیدی شسته و در آن خلاً با دمای  $333 \text{ K}$ ، ۴۸ ساعت قرار گرفت. تکرار پذیری هر آزمایش با سه بار تکرار اثبات شده است.

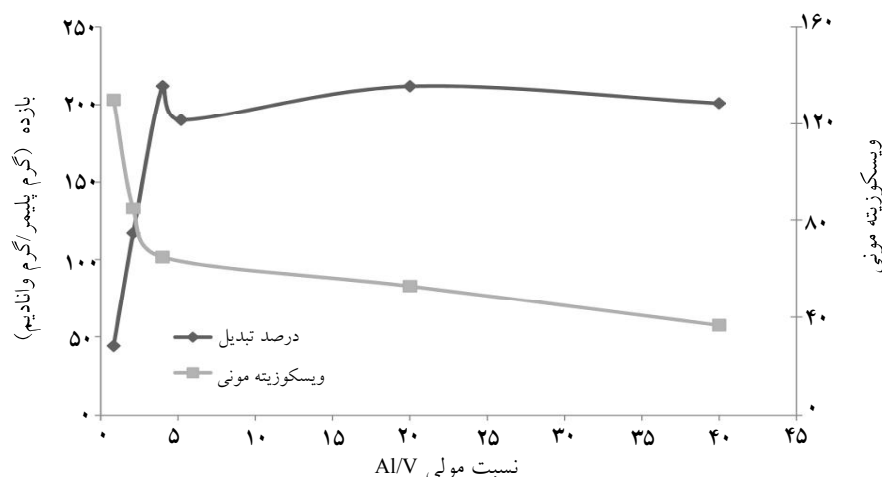
#### تعیین مشخصات پلیمر

طیف فیلم‌های پلیمر EPDM با اسپکتروسکوپی مادون قرمز (BRUKER/IFS 83) تهیه شد و نسبت شدت باند متیل  $1155 \text{ cm}^{-1}$  و باند متیلن  $720 \text{ cm}^{-1}$  طبق استاندارد ASTM D3900 برای تعیین مقدار اتیلن اندازه‌گیری شد. مقدار دی‌ان با اندازه‌گیری شدت باند  $1690-1681 \text{ cm}^{-1}$  طبق استاندارد ASTM D6047-99 و مقایسه آن با نمونه‌های تجارتي با عدد یدی مشخص، تعیین شد. ویسکوزیته مونی  $ML_{1+4}$  در دمای  $125^\circ \text{C}$  با دستگاه (Mooney Viscometer SMV-201 SHIMADZU)، مطابق با روش ASTM D1646-87، مشخص شد. جرم مولکولی متوسط ویسکوزیته  $M_v$  نیز با ویسکومتر Ubbelohde، با استفاده از حلال دکالین در دمای  $408 \text{ K}$ ، اندازه گرفته شد.

#### نتایج و بحث

##### سنتز و تعیین مشخصات ترپلیمر EPDM

در این تحقیق ترپلیمرهای EPDM با کاتالیست‌های کلاسیک زیگلر-ناتا با پایه وانادیم  $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  با نسبت‌های مختلف AI/V ( $0/83-40$ ) و غلظت‌های متفاوت ENB تهیه شده‌اند. نسبت AI/V بر حسب تعداد مول‌های آلومینیم بر تعداد مول‌های وانادیم بیان شده است. ضریب فعالیت اتیلن و پروپیلن در این سیستم کاتالیتیکی به ترتیب  $10/1$  و  $0/25$  و  $r_2$  و ضریب فعالیت کلی مونومرها که با حاصل ضرب  $r_1$  در  $r_2$  بیان می‌شود،  $r_1 \times r_2 = 0/25$  است. با توجه به اینکه ضریب فعالیت اتیلن



شکل ۲- وابستگی بازده پلیمریزاسیون و ویسکوزیته مونی به نسبت Al/V

### تأثیر غلظت دیان (ENB)

با ثابت نگه داشتن نسبت Al/V برابر ۲ در راکتور، غلظت ENB از  $1 \times 10^{-3}$  تا  $74 \times 10^{-3}$  ( $[V] = 2/1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) مول بر لیتر تغییر کرد. در عمل با افزایش دیان، رنگ شفاف محلول بنفش می‌شود که احیای کاتالیست را از V(III) به V(II) نشان می‌دهد که به عنوان عامل غیرفعال کننده سیستم کاتالیستی زیگلرناشا شناخته می‌شود. پس غلظت ENB بر مرحله تشکیل محل‌های فعال تأثیر می‌گذارد و بازده واکنش با افزایش غلظت ENB در محیط واکنش کاهش می‌یابد (شکل ۳). کاهش بازده به غیرفعال‌کنندگی و نسبت اختتام بیشتر با دیان، مربوط است (در مقایسه با افزایش بازده در نتیجه ترکیب دیان در زنجیر پلیمر). احیای کاتالیست وانادیم، با افزایش غلظت دیان به کمک پیوند دوگانه بسیار فعال داخل حلقه، به غیرفعال شدن مراکز فعال کاتالیست منجر می‌شود. از طرف دیگر حجیم بودن مولکول ENB باعث پوشیده شدن مراکز فعال کاتالیست به دلیل ممانعت فضایی می‌شود که مانع از رسیدن مونومرها به محل‌های فعال مستقر بر سطح کاتالیست خواهند شد. اثر همزمان این دو فاکتور موجب کاهش بازده واکنش خواهد شد. پیش بینی رفتار ENB اغلب به دلیل وجود واکنش‌های موازی دیگری مانند شاخه‌ای شدن، تشکیل ژل و واکنش‌های کوپل شدن دیان بسیار مشکل است. همچنین اثرات غیرفعال‌کنندگی در غلظت بالای دیان در سیستم‌های کاتالیستی متالوسین دیده نمی‌شوند. از طرف دیگر با افزایش غلظت دیان، ویسکوزیته مونی

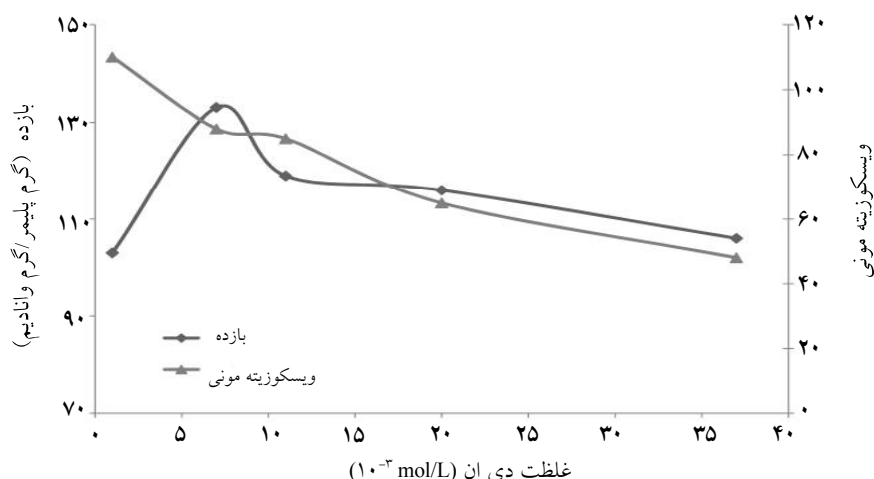
جدول ۱- تغییرات نسبت آلومینیم به وانادیم (Al/V) و مشخصات فیزیکی- شیمیایی محصولات واکنش ترپلیمریزاسیون

Al/V (mol/mol)	درصد اتیلن در پلیمر	Tg (K)
۰/۸۳	۵۳	۲۳۲
۲/۱	۴۵	۲۳۲
۴	۴۴	۲۳۴
۵/۲	۴۱	۲۲۹
۲۰	-	۲۳۳

$[diene] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; دمای واکنش ۳۰۳ K؛ زمان واکنش ۳۰ دقیقه؛ نسبت گاز اتیلن به پروپیلن (۳ جرمی) - حلال ۲۵۰ میلی لیتر

داده است که مراکز فعال ظرفیت  $V^{+3}$  دارند. این مراکز فعال از احیای کاتالیزورهای با ظرفیت‌های بیشتر با کمک کاتالیزور ایجاد می‌شوند و معمولاً از نوع لیگاندهای متصل به وانادیم‌اند. هم چنین مشخص شده است مراکز فعال  $V^{+3}$  طی پلیمر شدن با مونومرها، به ویژه دیان و حتی کمک کاتالیزور، به مراکز با ظرفیت  $V^{+2}$  تبدیل می‌شوند که واکنش این مراکز از پروپیلن و  $\alpha$ -الفین‌های سنگین‌تر کمتر است و یا غیرفعال هستند. بنابراین با افزایش نسبت Al/V احتمال پیوند پروپیلن به مراکز فعال و درصد پروپیلن متصل به زنجیره افزایش می‌یابد.

یکی از مزیت‌های این سیستم کاتالیستی، ثابت بودن Tg حدود  $232 \pm 1 \text{ K}$  در محدوده تغییرات Al/V، به شرط ثابت بودن غلظت ENB، است (جدول ۱). بنابراین شرایط فرایندی مشابهی را می‌توان برای گریدهای مختلف در نظر گرفت [۹].



شکل ۳- وابستگی بازده پلیمریزاسیون و ویسکوزیته مونی به غلظت دی ان

پلیمری می‌شود و حجم آزاد بین زنجیره‌ها افزایش می‌یابد و در نهایت باعث افزایش Tg می‌شود. از طرفی با افزایش مقدار اتیلن ترکیبی<sup>۱</sup>، مقدار Tg کاهش می‌یابد. یعنی مقدار اتیلن ترکیبی و دی ان تأثیری برعکس بر Tg دارد و این دلیلی برای ثابت بودن Tg در محدوده غلظت دی ان استفاده شده است [۱۱-۱۳].

#### اثر مقدار حلال

اثرات حلال در محدوده ۴/۶ تا ۱۴ برابر مقدار جرمی مونومر بر بازده واکنش و ویسکوزیته مونی در شکل ۴ دیده می‌شوند. با توجه به حل شدن بیشتر مونومرها در حلال، که با افزایش مقدار حلال ممکن می‌شود، بازده واکنش افزایش می‌یابد. ولی در مقابل ویسکوزیته مونی، احتمالاً به دلیل واکنش‌های جانبی انتقال به حلال و عدم

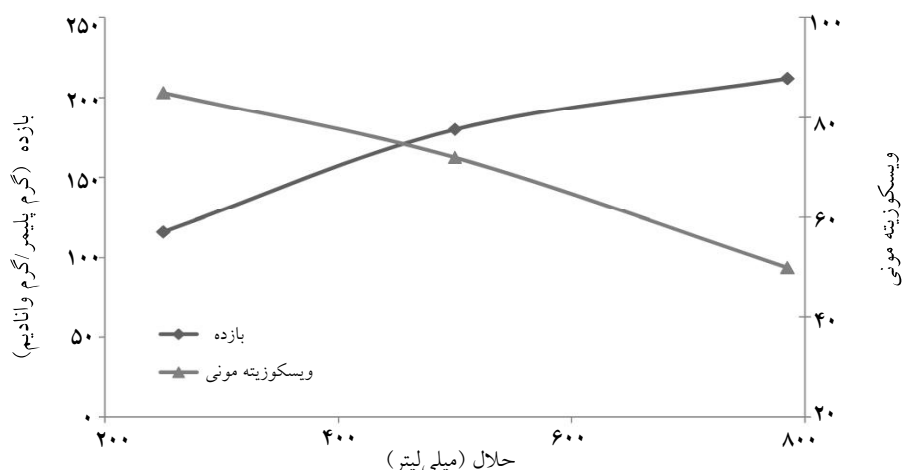
و جرم مولکولی کاهش می‌یابد. علت این رفتار، غیرفعال شدن کاتالیست و افزایش تعداد محل‌های خالی آلکیل آلومینیم و متعاقباً افزایش واکنش‌های انتقال به زنجیر است که در شبیه‌سازی دینامیکی متوسط جرم مولکولی قابل پیش‌بینی است. در مطالعات هاگ و همکارانش تغییرات توزیع جرم مولکولی از ۳/۸ تا ۳۰ گزارش شده است. با افزایش غلظت دی ان مقدار اتیلن ترکیبی در زنجیر زیاد می‌شود. غلظت بالای دی ان محل‌های فعال کاتالیستی را کاهش می‌دهد و در رقابت مونومری در مرحله رشد (چون واکنش پذیری اتیلن از پروپیلن بیشتر است) مقدار اتیلن در زنجیره افزایش می‌یابد. واکنش‌پذیری زنجیره پلیمری اختتام یافته با دی ان با اتیلن بیش از پروپیلن است.

با افزایش غلظت دی ان، Tg افزایش می‌یابد (جدول ۲). افزایش دی ان ترکیبی باعث بیشتر شدن شاخه‌ها در زنجیره

جدول ۲- تغییرات غلظت دی ان و مشخصات فیزیکی - شیمیایی محصولات واکنش تریپلیمریزاسیون

غلظت دی ان ( $10^{-3} \text{ mol/L}$ )	جرم مولکولی ( $\times 10^6$ )	درصد اتیلن در پلیمر	Tg (K)
۱/۰	۰/۹	۴۵	۲۳۲
۷/۰	۰/۸	۴۸	۲۳۳
۱۱/۰	۰/۵	۴۹	۲۳۲
۲۰	۰/۴	۵۲	۲۳۲
۳۷	۰/۲	۵۵	۲۴۰
۷۴	-	۵۷	-

نسبت  $Al/V=2/1$  ( $[V]=2/1 \times 10^{-3}$ ) و سایر شرایط مشابه جدول (۱)



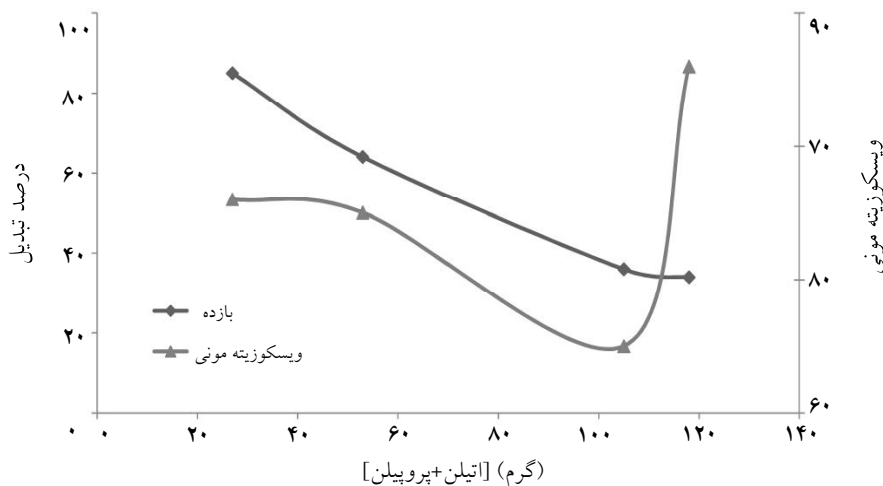
شکل ۴- وابستگی بازده پلیمریزاسیون و ویسکوزیته مونی نسبت به غلظت حلال

کل مونومر وارد شده به راکتور از ۲۷ گرم تا ۱۱۸ گرم در طی ۳۰ دقیقه انجام واکنش تغییر کرد (شکل ۵). هر چه مقدار جرمی مونومرها افزایش یابد درصد تبدیل واکنش کم می شود چون مونومرها با توجه به زمان اقامت معین در راکتور در حلال حل نمی شوند و به سرعت از راکتور خارج می شوند (چون ورود مونومرهای گازی اتیلن و پروپیلن طی واکنش پیوسته است، برای ممانعت از افزایش فشار داخل راکتور و ثابت نگه داشتن فشار در حدود ۱ bar، راکتور به یک شیر خروجی متصل می شود تا مونومرهای اضافی که نتوانسته اند در فرایند پلیمریزاسیون محلولی شرکت کنند از سیستم خارج شوند). علت افزایش ویسکوزیته مونی با در نظر گرفتن ثوابت سرعت واکنش های رشد در پلیمریزاسیون بررسی می شود.

رشد زنجیر پلیمری با درجه پلیمریزاسیون مطلوب، کاهش می یابد [۱۴]. با افزایش مقدار حلال، حلالیت مونومرهای گازی در محیط واکنش افزایش می یابد و از طرف دیگر، وجود حلال به توزیع هموزن کاتالیست در محیط واکنش و دست یابی مونومرها به مراکز فعال کاتالیستی کمک می کند. با توجه به افزایش تعداد یا فعالیت مراکز فعال، درصد تبدیل مونومر به محصول افزایش می یابد که به بالا رفتن بازده واکنش منجر می شود ولی در مقابل طول زنجیر پلیمری کوتاهتر و توزیع جرم مولکولی پهن تر می شود که تأثیر نهایی آن بر محصول، کاهش ویسکوزیته مونی خواهد بود.

#### اثر سرعت جریان مونومرها

نسبت اتیلن به پروپیلن ۱ به ۳ ثابت فرض شد ولی مقدار



شکل ۵- درصد تبدیل پلیمریزاسیون و ویسکوزیته مونی نسبت به سرعت جریان اتیلن و پروپیلن

جدول ۳- ثوابت سینتیکی در مدل تریپلیمرزاسیون پیشنهادی در مراجع

مرحله واکنش	منومر	ثوابت ( $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	کوزویت ( $37^\circ\text{C}$ )	پودولنی و همکاران <sup>۱</sup> ( $20^\circ\text{C}$ )
رشد زنجیر	اتیلن	$k_{11}$	$1/6 \times 10^5$	$1/8 \times 10^4$
		$k_{12}$	$3/1 \times 10^4$	$3/0 \times 10^3$
		$k_{13}$	$3/8 \times 10^4$	$2/6 \times 10^5$
	پروپیلن	$k_{21}$	$3/8 \times 10^4$	$7/2 \times 10^4$
		$k_{22}$	$6/3 \times 10^2$	۰
		$k_{23}$	۰	$2/5 \times 10^5$
	دی ان	$k_{31}$	$4/16 \times 10^4$	$3/8 \times 10^5$
		$k_{32}$	۰	۵/۳

با توجه به مشخصات نمونه‌های تجارتي، شرایط بهینه پلیمرزاسیون تعیین شدند (جدول ۵). برای تأیید تکرار پذیری، آزمایش‌های بهینه ۳ بار تکرار شدند. در شرایط بهینه دمای پلیمرزاسیون  $303 \text{ K}$  و زمان انجام آزمایش‌ها ۳۰ دقیقه بوده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که خواص اصلی لاستیک سنتزی در شرایط بهینه، در محدوده لاستیک‌های تجارتي اند و استفاده از این لاستیک به عنوان گرید عمومی لاستیک EPDM پیشنهاد می‌شود [۱۶-۱۸].

### نتیجه گیری

به طور خلاصه می‌توان نتیجه گرفت که در سنتز لاستیک EPDM بازده واکنش پلیمرزاسیون و ویسکوزیته مونی محصول از نسبت  $AI/V$  و غلظت دی‌ان، که در این جا ENB است، به شدت تأثیر می‌پذیرد. بالاترین بازده واکنش پلیمرزاسیون با نسبت  $AI/V=2/1$  به دست می‌آید. این فاکتور، تا رسیدن به مقدار ثابتی از بازده، افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ENB به دلیل انجام واکنش‌های انتقال

با توجه به جدول ۳ احتمال واکنش اتیلن با اتیلن ۵ برابر واکنش اتیلن با پروپیلن یا اتیلن با دی‌ان است. پس با افزایش مقدار اتیلن واکنش تریپلیمرزاسیون انجام نمی‌شود بلکه پلیمر حاصل، هموپلیمر یا کوپلیمری با زنجیره‌هایی با درصد بالای اتیلن است که خواصی الاستیک ندارد و به علت کریستالینیتی بالا، ویسکوزیته مونی محصول را افزایش می‌دهد [۱۶].

### تعیین شرایط بهینه پلیمرزاسیون

برای تعیین شرایط بهینه از دو نمونه لاستیک EPDM استفاده شد (جدول ۴).

جدول ۴- مشخصات دو نمونه لاستیک تجارتي

Herelne 563	Vistalon 7500	نوع لاستیک
۷۰-۸۰	۸۲	$ML_{1+4}$ , $125^\circ\text{C}$
۴/۵-۵/۵	۵/۷	درصد وزنی ENB
۵۴-۵۶	۶۱/۷	درصد وزنی اتیلن
$2/5 - 4 \times 10^5$	—	جرم مولکولی

جدول ۵- شرایط بهینه واکنش تریپلیمرزاسیون و مشخصات لاستیک EPDM سنتزی در شرایط بهینه

درصد END	Tg (K)	$ML_{1+4}$ ( $125^\circ\text{C}$ )	درصد اتیلن در پلیمر	جرم مولکولی ( $\times 10^6$ )	درصد تبدیل	حلال (mL)	سرعت جریان ( $\text{g min}^{-1}$ )		غلظت دی‌ان ( $10^{-2} \text{ mol/L}$ )	AI/V (mol/mol)
							P	E		
۹<	۲۳۲	۷۸-۸۰	۵۲	۰/۴۵	۷۰~	۲۵۰	۱/۳۳۴۵	۰/۴۴۴۲	۲۰	۲/۱
۷<	۲۳۳	۷۵-۷۷	۵۰	۰/۴۱	۶۴~	۲۵۰	۱/۳۳۴۵	۰/۴۴۴۲	۲۰	۲/۱
۹<	۲۳۳	۷۰-۷۲	۴۹	۰/۴	۶۴~	۲۵۰	۱/۳۳۴۵	۰/۴۴۴۲	۲۰	۲/۱



یکی از مزایای این سیستم کاتالیستی محسوب می‌شود. اثر حلال بر سیستم پلیمریزاسیون در محدوده انجام آزمایش‌ها تأثیری مثبت بر بازده واکنش دارد ولی باعث کاهش ویسکوزیته مونی می‌شود. لذا این پارامتر با توجه به دو اثر متفاوت بر محصول واکنش بهینه شده است. افزایش مقدار مونومر گازی خوراک به دلیل عدم شرکت کامل خوراک ورودی به محیط پلیمریزاسیون تأثیری بر مقدار بازده ندارد و درصد تبدیل را کاهش می‌دهد. ولی به دلیل افزایش نسبت اتیلن به پروپیلن در زنجیره پلیمری ویسکوزیته مونی افزایش می‌یابد.

برای تعیین شرایط بهینه پلیمریزاسیون از دو نمونه لاستیک تجارتي EPDM، که به مشخصات آنها اشاره شده، استفاده شد. مهمترین خواص قابل بررسی، که اثر آنها بر محصول نهایی پخت شده لاستیک EPDM بسیار مهم است، ویسکوزیته مونی، جرم مولکولی، مقدار ENB متصل به زنجیره اصلی، جرم مولکولی و درصد اتیلن ترکیبی در زنجیراند.

زنجیر، اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمری و اتصال به زنجیره اصلی به عنوان شاخه جانبی (ایجاد کننده باند دو گانه) دو اثر معکوس بر بازده دارد که در شرایط این پلیمریزاسیون اثر ایجاد شاخه جانبی و ترکیب در زنجیره اصلی تا غلظت  $7 \times 10^{-3}$  مول در لیتر حاکم است که در غلظت‌های بالاتر با اثر واکنش‌های انتقال زنجیره در حال تعادل قرار می‌گیرند و، در نسبت‌های بالاتر از  $37 \times 10^{-3}$  مول در لیتر، تأثیر واکنش‌های انتقال زنجیر مشهودتر خواهد بود. پیوند اتیلن نیز از نسبت  $AI/V$  و غلظت ENB متأثر است و تغییرات در حدود ۴۰-۵۵ درصداند. به دلیل واکنش پذیری بالای اتیلن و برای رسیدن به هموزنیته در زنجیره پلیمری، از نظر واحدهای ساختمانی، نسبت اتیلن به پروپیلن در کلیه آزمایش‌ها بر اساس مطالعات تجربی قبلی ۲۵ به ۷۵ درصد جرمی در نظر گرفته شد.

مقدار دمای انتقال شیشه‌ای یا  $T_g$ ، به دلیل اهمیت این پارامتر در فرایندهای اختلاط لاستیک با مواد افزودنی، با تغییر پارامترهای نسبت  $AI/V$  و غلظت ENB و مقدار اتیلن پیوند یافته با زنجیره اصلی تقریباً ثابت است که

## منابع

- [1] Hofman W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser, Chapter 3, pp. 93-100, 1989.
- [2] Karpeles R. & Grossi A.V., *EPDM Rubber Technology*, Handbook of Elastomers, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Decker, Inc., 2001.
- [3] A.Riedel J. & Vander laan R., *Ethylene Propylene Rubber*, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13<sup>th</sup> Ed., R.T. Vanderbilt Co., Inc., 1990.
- [4] Sobhanmanesh K., & Hajizadeh A., "Comparative studies on ethylene/propylene/diene terpolymerization", *Iranian Polymer Journal*, Vol. 13, No. 4, pp. 257, 2004.
- [5] Wakatsuki K. & saba H., "Present state and future of EPDM synthesis", *International Polymer Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, pp. 72-79, 1994.
- [6] Haag M.C. & Dos Santos J.H.Z., "Residual metal content in ethylene-propylene-diene monomers synthesized using vanadium and zirconocene-based catalysts", *J. Appl. polym. Sci*, Vol. 74, pp. 1997-2003, 1999.

- [7] Cozewith C., *Proceedings of the 73<sup>rd</sup> AlchE Meeting*, Chicago, 1980.
- [8] Cozewith C., Ver Strate G. & Ju S., "Near monodisperse ethylene-propylene copolymers by direct ziegler-natta polymerization. polymerization. preparation, characterization, properties", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 12, pp. 3360–3371, 1988.
- [9] Strate G.V., "Encyclopedia of polymer science and engineering", *J. Wiley & Sons*, Vol. 6, pp. 522-525, 1986.
- [10] Cozewith C. & Ver Strate G., "Ethylene-propylene copolymers. reactivity ratios, evaluation, and significance", *Macromolecules*, Vol. 4, No. 4, pp. 482–489, 1971.
- [11] Dolatkhani M., Cramail H. & Deffieux A., "Linear non-conjugated dienes from biomass as monomers in EPDM synthesis, conventional versus metallocene catalysis", *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 197, pp. 2481-2491, 1996.
- [12] Zohouri G.H., Vakili M., Jamjah R., Nekoomanesh & Ahmadjo S., "Study of variation in chemical composition of EPDM elastomers synthesized with ziegler-natta catalyst based on vanadium during terpolymerization", *Iranian Journal of Polymer Science & Tecnology (Persian Edition)*, Vol. 16, No. 5, pp. 327-332, 2004.
- [13] Malmberg A. & Lofgren B., "The production of ethene/propene/5-ethylidene-2-norbornene terpolymer using metallocene catalysts: polymerization, characterization and properties of metallocene EPDM", *J. Appl. polym. Sci.*, Vol. 66, pp. 35-44, 1997.
- [14] Haag M.C. & Dos Santos J.H.Z., "Synthesis and characterization of EPDM films", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 63, pp. 535-541, 1998.
- [15] Haag M.C. & Dos Santos J.H.Z., "Dynamic simulation and experimental evaluation of EPDM terpolymerization with vanadium-based catalyst", Vol. 70, pp. 1173-1189, 1998.
- [16] Tanaglia T., *Process for the production of ethylene-propylene elastomeric copolymers.*, U.S. Patent: 5804614, 1998.
- [17] Gardner I.J., Cozewith C. & Ver strate G., "The shape of calibration curve in IR analysis of copolymer composition", *Rubber chem. Technol.*, Vol. 44, pp. 1051, 1971.
- [18] Ver Strate G., Cozewith C., West R.K. & Davis W.M., "Block copolymer of polyethylene and ethylene-propylene-diene elastomer, synthesis, characterization and properties", *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 3873-3850, 1999.